

⑯日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53-37591

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 23/28 //  
B 01 J 37/00  
C 01 B 21/24

識別記号  
日本分類  
13(9) G 3  
13(9) G 01  
15 B 22

庁内整理番号  
6703-4A  
6703-4A  
7451-41

③公開 昭和53年(1978)4月6日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全5頁)

④二酸化窒素の一酸化窒素への変換用触媒の製造方法

②特 願 昭51-113336

②出 願 昭51(1976)9月21日

②発明者 原健一

川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機製造株式会社内  
同 小知和真一  
川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機製造株式会社内  
②発明者 広瀬善和  
川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機製造株式会社内  
同 清水康次  
川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機製造株式会社内  
②出願人 富士電機製造株式会社  
川崎市川崎区田辺新田1番1号  
②代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

1 発明の名称

二酸化窒素の一酸化窒素への変換用触媒の製造方法

2 特許請求の範囲

1) 水溶性炭水化物材料と水溶性モリブデン塩または水溶性モリブデン酸塩とを水に溶解混合して混合物を必要に応じて濃縮した後、不活性ガス雰囲気下に乾留して炭水化物材料を炭化し、得られた炭化物を粉碎して炭水化物結合剤および少量の水と共に混練した後成形し、この成形品を不活性ガス雰囲気中で焼成し、更に、還元ガス雰囲気中で加熱して前記モリブデン塩またはモリブデン酸塩を金属モリブデンに還元することを特徴とする二酸化窒素の一酸化窒素への変換用触媒の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、乾留を窒素雰囲気下に300ないし1000°Cで行うことを特徴とする方法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、

結合剤を粉碎された炭化物重量の10ないし100重量%の量で使用することを特徴とする方法。

4) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、焼成を窒素雰囲気下に300ないし1000°Cで行うことを特徴とする方法。

5) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、モリブデン化合物の還元を水素気流中300ないし1000°Cで行うことを特徴とする方法。

6) 特許請求の範囲第5項記載の方法において、温度が400ないし800°Cであることを特徴とする方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は低温でかつ高変換率で二酸化窒素を一酸化窒素に変換するためのNO<sub>2</sub>/NO変換触媒の製造方法に関する。更に詳細には、本発明は水溶性炭水化物と水溶性モリブデン塩またはモリブデン酸塩とを水に添加して溶解混合した後、この混合物を乾留し、得られる炭化物を粉碎して炭水化

特許第32-37591(2)  
ン塩の分解、還元を行う方法により説明されています。しかしながら、このような浸漬法は

- (1) 浸漬、戸別、乾燥、分解、還元と製造工程  
が多いため操作が煩雑で製造コストが高く、
- (2) 浸漬後の乾燥工程において、モリブデン塩  
が炭素担体材料の細孔表面に不均一に析出し  
易く、そのため還元後の金属モリブデンの炭  
素材料表面での分散が不均一で触媒の活性、  
 $NH_3$ ガスによる妨害作用および寿命に悪影響  
が生じ。
- (3) 炭素材料の比表面積の大部分を占める數十  
A<sup>2</sup>程度以下の径を持つ細孔には水溶液が含  
浸し難い、等の欠点があつた。

本発明の目的は上記のような欠点がなく、炭素  
材料に金属モリブデンが均一に担持され、低温  
において二酸化窒素から一酸化窒素への変換率が高  
く、かつ試料ガス中のアンモニアによる妨害反応  
がほとんど起らないNO<sub>2</sub>/NO変換触媒の製造方  
法を提供することにある。

このアンモニアによる妨害反応とは測定すべき

試料ガス中に存在するアンモニアにより一酸化窒  
素が触媒上で還元され、全体として二酸化窒素から一酸化窒素への変換率が低下する反応である。  
アンモニアによる妨害作用は、炭素材料表面での  
モリブデンの分散度が悪くなればなる程、又触媒  
使用温度の上昇と共に大きくなるが、本発明の触  
媒は炭素材料表面におけるモリブデンの分散度が  
極めて高いこと、又高活性であることにより低温  
で使用できるため、アンモニアによる妨害反応の  
影響をほとんど受けることなく二酸化窒素を一酸  
化窒素に高率で変換できる。

本発明の方法は水溶性炭水化物材料を水溶性モ  
リブデン塩または水溶性モリブデン酸塩とを水に  
添加してよく混合し、スラリーまたはペーストを  
作る。本発明で使用できる水溶性炭水化物材料と  
しては单糖類；二糖類、三糖類、四糖類等の少糖  
類；および多糖類のいずれでも良く、入手が容易  
であることから普通、蔗糖、ブドウ糖、可溶性デ  
ンプンおよびアミロデキストリン等を含む各種デ  
キストリン等が使用される。

また、本発明で使用できる水溶性モリブデン酸  
塩またはモリブデン塩としては移て説明するモリ  
ブデン化合物の分解還元において、モリブデン以  
外の無機原子が残存しないものでなければならない。  
例えばモリブデン酸アンモニウム、四塩化モ  
リブデン、五塩化モリブデン、四臭化モリブデン  
等が使用できる。

得られたスラリーまたはペーストは必要に応じ  
て炭水化物材料の乾留前に浸漬によつて水分含有  
率を低下させることにより乾留工程をより効率的  
に行うことができる。

乾留は不活性ガス雰囲気、例えば窒素ガス雰囲  
気中で炭水化物材料とモリブデン化合物との混合  
物を加熱することによつて行うことができる。還  
元温度は炭水化物材料の種類によつて異なるが、  
300°C以上、好しくは400°C以上1100°C  
以下の温度で行うことができる。

得られる炭化物は粉碎し、結合剤である炭水化  
物材料および少量の水と混合し、よく混練して所  
望の形状に成形して乾燥を行う。

結合剤は水溶性である必要はなく、混練により成形に適したものであれば良い。結合剤としては、前述の炭水化物材料の他に、穀粉、ベクチン等の水不溶性炭水化物が使用できる。結合剤の使用量は粉碎された炭化物重量に基づいて、1.0～100重量%であることが好しく多くの場合約1.5～3.0重量%が最適である。

得られた成形物は不活性ガス雰囲気中で再度乾留することにより結合剤を炭化させる。乾留の条件は前に説明したものと同じで良い。次いで、炭化物は還元ガス雰囲気中、普通水素気流中で加熱することにより、炭化物中に分散担持されたモリブデン化合物を分解還元して賦活を行う。還元は300ないし1000°C、好しくは400ないし800°Cの温度で1ないし数時間で行うことができる。

本発明の方法で得られる触媒は180～200°Cの低温においても9.0%以上の高率で二酸化窒素を一酸化窒素に変換することができる。変換率は触媒層の通過前後における試料ガス中の

られた炭化物を粉碎、粉末とし、少量の水および結合剤として可溶性テンブンを炭化物の $\frac{1}{5}$ 重量添加混練した後、成形し乾燥した。

成形品を窒素雰囲気中で800°Cにて3時間焼成しさらに水素気流中で400°Cにて3時間還元し賦活を行つた。この触媒についての特性試験の結果を第1図のグラフに示す。グラフ中に実線で示した曲線はこの実施例の触媒について、また破線は炭素電極を炭素材料とする従来法である含浸法によりモリブデンを担持した触媒についての触媒層温度と変換率との関係を示す。

#### 実施例2

可溶性テンブン5.0gを0.66%モリブデン酸アンモニウム水溶液100mlへ加え、充分に混練した。得られたテンブンベーストを窒素雰囲気中400°Cで3時間乾燥して炭化させた。得られた炭化物を粉碎、粉末とし少量の水および結合剤として可溶性テンブンを炭化物の $\frac{1}{5}$ 重量添加し、混練した後、成形・乾燥を行つた。成形品を窒素雰囲気中で800°C、3時間焼成し、さらに水素気流

二酸化窒素の量を測定することにより、次式で決定できる。

$$\text{変換率} = \frac{\text{NO}_2 \text{濃度(通過前)} - \text{NO}_2 \text{濃度(通過後)}}{\text{NO}_2 \text{濃度(通過前)}} \times 100$$

本発明の方法により製造される触媒は試料ガス流量1L/分当たり5cc以下の量において、250°C以下の低温で9.0%以上のNO<sub>2</sub>/NO変換率を得ることができるから、窒素酸化物測定におけるNO<sub>2</sub>/NO変換用触媒として優れて好しい。即ち、高活性であるため測定誤差が少なく、炭素材料表面におけるモリブデンの分散度が高く、又低温で使用できるためアンモニアによる妨害反応が少くかつ触媒量が少ないためNO<sub>2</sub>の吸着に帰因する測定遅れがない。

本発明を実施例により更に説明する。

#### 実施例1

サツカロース5.0gを8.8%モリブデン酸アンモニウム水溶液20mlに溶解した。この混合溶液をカラメル状になるまで加熱濃縮し、さらに窒素雰囲気中400°Cで3時間乾燥して炭化した。得

流中で400°C、3時間還元し賦活を行つた。この触媒の特性試験の結果を第2図のグラフに示す。グラフ中の実線はこの実施例で製造した触媒の特性曲線であり、破線は炭素電極用炭素材料を使用した従来の浸漬法により製造されたモリブデン担持炭素触媒の特性曲線である。

#### 実施例3

サツカロース5.0gを1.5%モリブデン酸アンモニウム水溶液20mlに溶解した。これをカラメル状になるまで加熱濃縮し、さらに窒素雰囲気中400°Cで3時間乾燥して炭化させた。得られた炭化物を粉碎して粉末とし、これに少量の水および結合剤として可溶性テンブンを $\frac{1}{5}$ 重量添加、混練した後、成形・乾燥を行つた。成形品を窒素雰囲気中800°Cで3時間焼成し、ついで水素気流中で400°C、3時間還元し賦活を行つた。得られた触媒の特性試験の結果を第3図のグラフに示す。グラフ中の実線は本実施例の触媒の、破線は従来法のモリブデン担持炭素触媒の特性を示す曲線である。

実施例4

実施例1に記載した材料および条件により成形品を得た。この成形品を窒素雰囲気中400°Cで3時間焼成し、さらに水素気流中400°Cで8時間還元処理して賦活を行いモリブデン担持炭素触媒を得た。この触媒の特性は第4図のグラフに示す。図中の実線は本実施例で製造した触媒の、破線は炭素電極用炭素材料を使用して従来の浸漬法によつて製造したモリブデン担持炭素触媒の特性曲線である。

実施例5

実施例2に記載した材料および条件により成形品を得た。この成形品を窒素雰囲気中400°Cで3時間焼成し、さらに水素気流中400°Cで8時間還元処理して賦活を行い、モリブデン担持炭素触媒を得た。本実施例で得た触媒の特性(図中、実線で示す)を炭素電極用炭素材料を使用して従来の浸漬法によつて製造したモリブデン担持炭素触媒の特性(図中、破線で示す)と共に第5図に示す。

## 4図面の簡単な説明

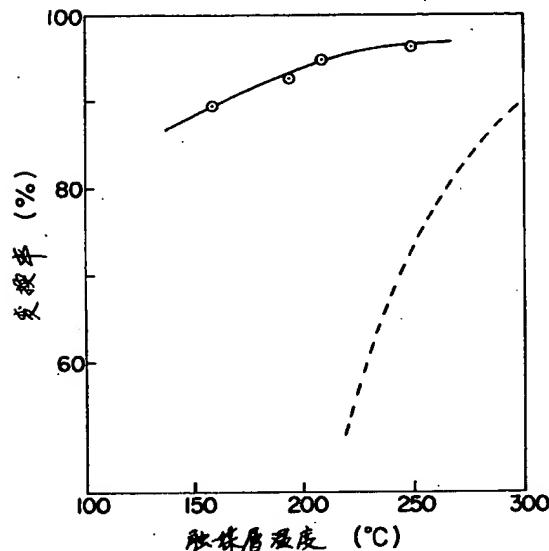
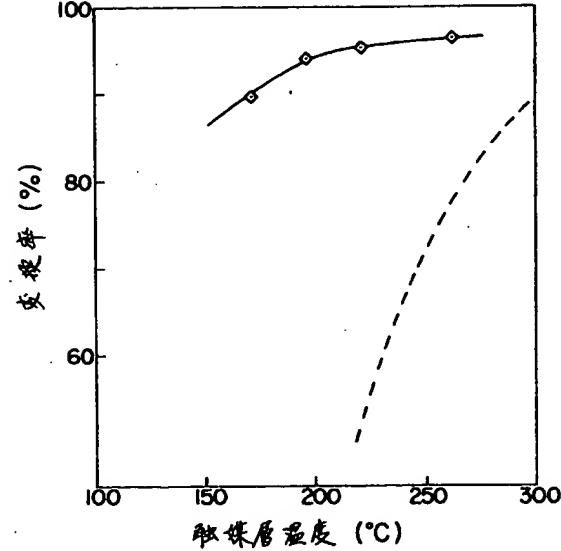
第1図は本発明の実施例1の方法で製造した触媒(実線で示す、以下の図においても同じ)と従来の浸漬法によつて得た触媒(破線で示す、以下の図においても同じ)の二酸化窒素から一酸化窒素への変換率と触媒層温度との関係を示すグラフである。

第2図は本発明により製造した触媒(実施例2)と浸漬法により製造した触媒の変換率と温度との関係を示すグラフである。

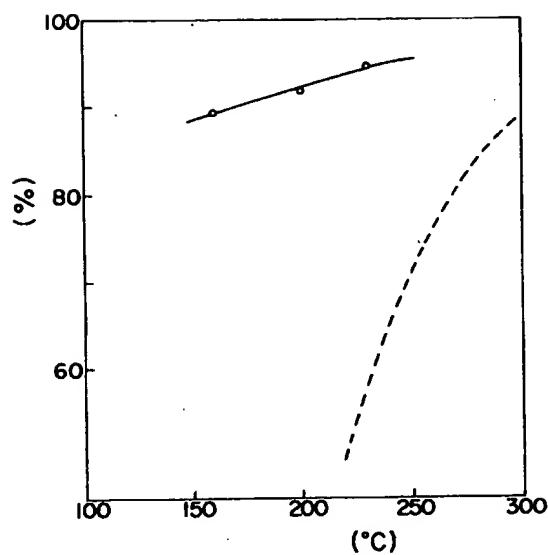
第3図は本発明により製造した触媒(実施例3)と浸漬法により製造した触媒の変換率と温度との関係を示すグラフである。

第4図は本発明により製造した触媒(実施例4)と浸漬法により製造した触媒の変換率と温度との関係を示すグラフである。

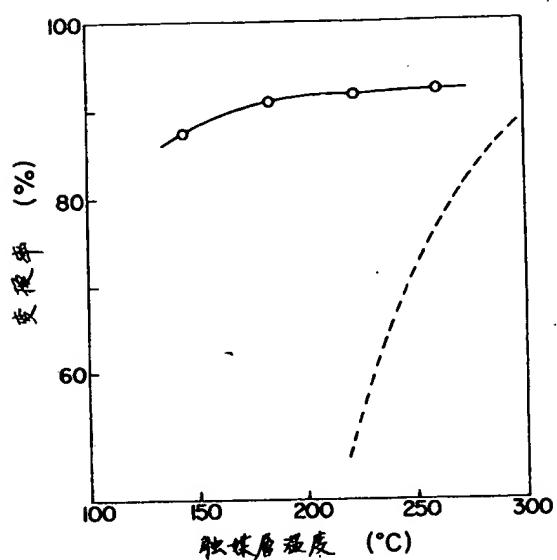
第5図は本発明により製造した触媒(実施例5)と浸漬法により製造した触媒の変換率と温度との関係を示すグラフである。

第1図第2図

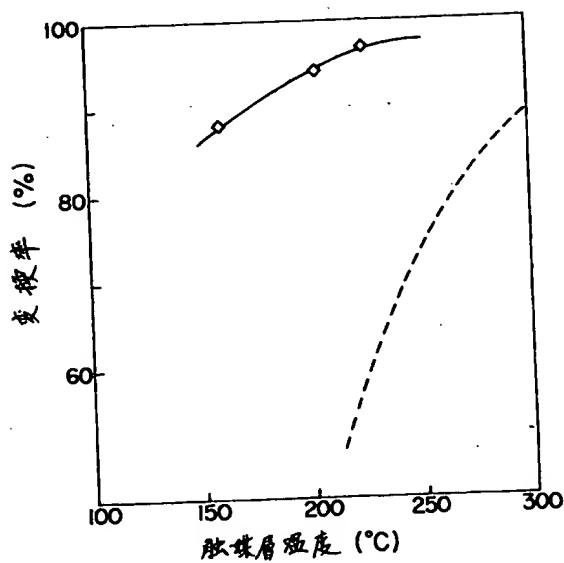
第3図



第4図



第5図



PAT-NO: JP353037591A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53037591 A

TITLE: PRODUCTION OF CATALYST FOR CONVERTING NITROGEN DIOXIDE INTO NITROGEN MONOXIDE

PUBN-DATE: April 6, 1978

INVENTOR-INFORMATION: HARA, KENICHI; OCHIWA, SHINICHI; HIROSE, YOSHIKAZU; SHIMIZU, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION: FUJI ELECTRIC CO LTD

APPL-NO: JP51113336

APPL-DATE: September 21, 1976

INT-CL (IPC): B01J023/28, B01J037/00, C01B021/24

US-CL-CURRENT: 502/159, 502/182

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a NO<sub>x</sub> measuring catalyst with high conversion rate of NO<sub>2</sub> into NO at low temp. by dry distilling a mixt. of a water sol. molybdenum salt or molybdate and a water sol. carbohydrate to carbonize the carbohydrate and carrying out molding, calcination, and decomposition reduction.

COPYRIGHT: (C) 1978, JPO&Japio

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for converting nitrogen di:oxide into nitric oxide - is prep'd. from water-soluble carbohydrate and water-soluble molybdenum salt or molybdate

PRIORITY-DATA: 1976JP-0113336 (September 21, 1976)

INT-CL (IPC): B01J021/18, B01J023/38, B01J037/00, C01B021/24, G01N031/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53037591A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst is prep'd. by dissolving a water-soluble carbohydrate, e.g. sucrose, glucose, soluble starch, dextrin, etc., and a water-soluble Mo salt, e.g. Mo tetrachloride, Mo pentachloride, etc., or a water-soluble molybdate, e.g. ammonium molybdate, etc., in H<sub>2</sub>O opt. followed by concn.; subjecting the conc. aq. soln. to dry distn. under inert gas atmosphere, e.g. N<sub>2</sub>, etc., at 300 - 1,000 degrees C to carbonise the carbohydrate; pulverising the carbohydrate and mixing it with a carbohydrate-type binder, e.g. starch, sucrose, glucose, etc., and a small amt. of H<sub>2</sub>O, followed by forming it into a shape; calcining the prod. at 300 - 1,000 degrees C in an inert gas atmos., e.g. N<sub>2</sub> etc.; and heating the calcined prod. at pref. 400 - 800 degrees C in H<sub>2</sub> to convert the Mo salt or molybdate into elementary Mo. The catalyst is capable of converting high rates of NO<sub>2</sub> into NO, even at low temp., without being affected by the presence of NH<sub>3</sub>.